

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 01277751 A

(43) Date of publication of application: 08.11.89

(51) Int. Cl	G01N 27/46
(21) Application number: 63108049 (22) Date of filing: 30.04.88	(71) Applicant: NGK INSULATORS LTD (72) Inventor: MIZUTANI YOSHIHIKO NISHIZAWA HAJIME

(54) MEASURING DEVICE OF CONCENTRATION OF NO<sub>x</sub>

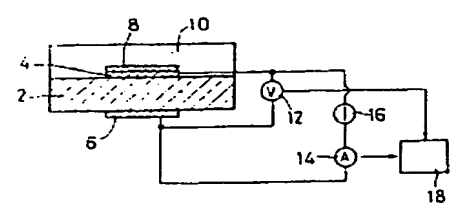
(57) Abstract:

**PURPOSE:** To measure precisely the concentration of NO<sub>x</sub> in a gas to be measured, by measuring the partial pressure of oxygen on the occasion when a current is supplied to an electrochemical cell and by determining the concentration of NO<sub>x</sub> on the basis of the relationship between said partial pressure of oxygen and said current.

**CONSTITUTION:** First and second electrodes 4 and 6 are provided on the opposite end surfaces of a solid electrolyte 2, and an NO<sub>x</sub> decomposition catalyst layer 8 and a porous ceramic layer 10 are provided on the first electrode 4. A current is supplied between the aforesaid electrodes 4 and 6 by a current supply means, and the respective currents on the occasion when a measured value of a voltage measuring means 12 measuring the partial pressure between the electrodes 4 and 6 shows such a high partial pressure as not causing the decomposition of NO<sub>x</sub> by the aforesaid catalyst layer 8 and on the occasion when said value shows such a low partial pressure of oxygen as causing the decomposition are measured by a current measuring means 14. Based

on the measured values of the voltage measuring means 12 and the current measuring means 14, an arithmetic means 18 calculates NO<sub>x</sub> in a gas to be measured.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-277751

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)11月8日

G 01 N 27/46

3 3 1

7363-2G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全11頁)

⑮ 発明の名称 NOx濃度測定装置

⑯ 特 願 昭63-108049

⑰ 出 願 昭63(1988)4月30日

⑱ 発 明 者 水 谷 吉 彦 愛知県名古屋市長区鳴海町字若田19番地

⑲ 発 明 者 西 澤 一 愛知県岩倉市東新町仲浦1番地 岩倉団地21棟406号

⑳ 出 願 人 日 本 碍 子 株 式 会 社 愛知県名古屋市長区須田町2番56号

㉑ 代 理 人 弁 理 士 中 島 三 千 雄 外 2 名

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

NOx濃度測定装置

### 2. 特許請求の範囲

- (1) 固体電解質とこれに接して設けられた少なくとも2つの電極よりなる電気化学的セルと；

該電気化学的セルの第一の電極を所定のガス拡散抵抗の下で被測定ガス存在空間に連通せしめる拡散律速手段と；

該電気化学的セルの第一の電極に近接して設けられた、NOxを分解するための触媒と；

該電気化学的セルの第一の電極と第二の電極との間に電流を流す電流供給手段と；

該電気化学的セルの第一の電極と第二の電極との間に流れる電流を測定する電流測定手段と；

該電気化学的セルの第一の電極近傍の酸素分圧を測定する酸素分圧測定手段と；

該酸素分圧測定手段によって測定された酸素分圧が前記触媒によるNOxの分解を生じさせない高い酸素分圧であるとき、前記電流測定手

段によって測定された第一の電流と、該酸素分圧が前記触媒によるNOxの分解を生じさせる低い酸素分圧であるとき、前記電流測定手段によって測定された第二の電流とに基づいて、前記被測定ガス中のNOx濃度を演算する演算手段と；

を有することを特徴とするガス中のNOx濃度測定装置。

- (2) 固体電解質とこれに接して設けられた少なくとも2つの電極よりなる電気化学的セルと；

該電気化学的セルの第一の電極を所定のガス拡散抵抗の下で被測定ガス存在空間に連通せしめる拡散律速手段と；

該電気化学的セルの第一の電極に近接して設けられた、NOxを分解するための触媒と；

該電気化学的セルの第一の電極と第二の電極との間に電流を流す電流供給手段と；

該電気化学的セルの第一の電極と第二の電極との間に流れる電流を測定する電流測定手段と；

該電気化学的セルの第一の電極近傍の酸素分

圧を測定する酸素分圧測定手段と；

をそれぞれA、Bの二組有し、

更に、前記Aの組の酸素分圧測定手段によって測定された酸素分圧が前記触媒によるNO<sub>x</sub>の分解を生じさせない高い酸素分圧であるとき、前記Aの組の電流測定手段によって測定された第一の電流と、前記Bの組の酸素分圧測定手段によって測定された酸素分圧が前記触媒によるNO<sub>x</sub>の分解を生じさせる低い酸素分圧であるとき、前記Bの組の電流測定手段によって測定された第二の電流とに基づいて、前記被測定ガス中のNO<sub>x</sub>濃度を演算する演算手段を、有することを特徴とするガス中のNO<sub>x</sub>濃度測定装置。

- (3) 固体電解質とこれに接して設けられた少なくとも2つの電極よりなる電気化学的セルと；

該電気化学的セルの第一の電極を所定のガス拡散抵抗の下で被測定ガス存在空間に連通せしめる拡散律速手段と；

該電気化学的セルの第一の電極に近接して設

けられた、NO<sub>x</sub>を分解するための触媒とを有し、  
更に、前記Aの組の酸素分圧測定手段によって測定された酸素分圧が前記触媒によるNO<sub>x</sub>の分解を生じさせる低い酸素分圧であるとき、前記Aの組の電流測定手段によって測定された第一の電流と、前記Bの組の酸素分圧測定装置によって測定された酸素分圧を所定の値としたときの、前記Bの組の電流測定手段によって測定された第二の電流とに基づいて、前記被測定ガス中のNO<sub>x</sub>濃度を演算する演算手段を、有することを特徴とするガス中のNO<sub>x</sub>濃度測定装置。

- (4) 固体電解質とこれに接して設けられた少なくとも2つの電極よりなる電気化学的セルと；

該電気化学的セルの第一の電極を所定のガス拡散抵抗の下で被測定ガス存在空間に連通せしめる拡散律速手段と；

該電気化学的セルの第一の電極と第二の電極との間に電流を流す電流供給手段と；

該電気化学的セルの第一の電極と第二の電極との間に流れる電流を測定する電流測定手段と；

該電気化学的セルの第一の電極近傍の酸素分圧を測定する酸素分圧測定手段と；

をそれぞれ有するA、Bの二組と、

該Aの組の電気化学的セルの第一の電極に近

けられた、NO<sub>x</sub>を分解するための触媒と；

該電気化学的セルの第一の電極と第二の電極との間に電流を流す電流供給手段と；

該電気化学的セルの第一の電極と第二の電極との間に流れる電流を測定する電流測定手段と；

該電気化学的セルの第一の電極近傍の酸素分圧を測定する酸素分圧測定手段と；

をそれぞれA、Bの二組有し、

更に、前記Aの組の酸素分圧測定手段によって測定された酸素分圧が前記触媒によるNO<sub>x</sub>の分解を生じさせない高い酸素分圧であるとき、前記Aの組の電流測定手段によって測定された第一の電流、かかる酸素分圧が前記触媒によるNO<sub>x</sub>の分解を生じさせる低い酸素分圧であるとき、前記Aの組の電流測定手段によって測定された第二の電流、前記Bの組の酸素分圧測定手段によって測定された酸素分圧が前記触媒によるNO<sub>x</sub>の分解を生じさせない高い酸素分圧であるとき、前記Bの組の電流測定手段によって測定された第三の電流、及びかかる酸素分圧

接して設けられた、NO<sub>x</sub>を分解するための触媒とを有し、

更に、前記Aの組の酸素分圧測定手段によって測定された酸素分圧が前記触媒によるNO<sub>x</sub>の分解を生じさせる低い酸素分圧であるとき、前記Aの組の電流測定手段によって測定された第一の電流と、前記Bの組の酸素分圧測定装置によって測定された酸素分圧を所定の値としたときの、前記Bの組の電流測定手段によって測定された第二の電流とに基づいて、前記被測定ガス中のNO<sub>x</sub>濃度を演算する演算手段を、有することを特徴とするガス中のNO<sub>x</sub>濃度測定装置。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (技術分野)

本発明は、ガス中のNO<sub>x</sub>濃度測定装置、特に自動車用内燃機関の燃焼制御系や、各種工業炉に用いて好適な排気ガス中のNO<sub>x</sub>濃度測定装置に関するものである。

#### (背景技術)

従来より、ガス中の酸素濃度を検出する測定装置として、酸素イオン伝導性の固体電解質であるジルコニア磁器等を用いた酸素濃度測定装置が知られている。例えば、特公昭63-10781号公報に明らかにされているように、外部の被測定ガス存在空間に所定の拡散抵抗を有する拡散律速手段を経て連通せしめられる内部空間と、この内部空間にそれぞれ片方の電極が露呈せしめられる電気化学的ポンプセル及び電気化学的センサセルを有し、センサセルからの酸素濃度起電力に基づいて、かかる内部空間内の雰囲気ガスを所定の酸素濃度に維持するポンプ電流を前記ポンプセルに流して、このポンプ電流の値によって被測定ガス中の酸素濃度を測定するようにした装置が知られている。この装置では、センサセルの起電力 $V_s$ を基準電圧 $V_r$ と比較し、 $V_r - V_s$ となるように、ポンプ電流 $I$ をフィードバック制御しているのである。

#### (発明の目的)

本発明は、拡散律速手段により、所定のガス拡

散抵抗の下で被測定ガス存在空間に連通せしめられる電気化学的セルの第一の電極近傍の酸素分圧が、所定値より高い場合には、該第一の電極に近接して設けられた触媒による $\text{NO}_x$ の分解を生ずることなく、該電極近傍の雰囲気ガ스에影響を与えないのであるが、該酸素分圧が所定の値以下に低下すると、該触媒によって非平衡ガスである排ガス中の $\text{NO}_x$ が分解され、該拡散律速手段の両端に $\text{NO}_x$ ガスの濃度差が発生し、新たに $\text{NO}_x$ ガスの濃度拡散を生ずることを実験的に明らかにし、この現象を用いた $\text{NO}_x$ 濃度測定装置を提供することにある。

#### (発明の構成)

すなわち、本発明は、固体電解質とこれに接して設けられた少なくとも2つの電極よりなる電気化学的セル(第一)と；該電気化学的セルの第一の電極を所定のガス拡散抵抗の下で被測定ガス存在空間に連通せしめる拡散律速手段と；該電気化学的セルの第一の電極に近接して設けられた、 $\text{NO}_x$ を分解するための触媒と；該電気化学的セル

の第一の電極と第二の電極との間に電流を流す電流供給手段と；該電気化学的セルの第一の電極と第二の電極との間に流れる電流を測定する電流測定手段と；該電気化学的セルの第一の電極近傍の酸素分圧を測定する酸素分圧測定手段と；該酸素分圧測定手段によって測定された酸素分圧が前記触媒による $\text{NO}_x$ の分解を生じさせない高い酸素分圧であるとき、前記電流測定手段によって測定された第一の電流と、該酸素分圧が前記触媒による $\text{NO}_x$ の分解を生じさせる低い酸素分圧であるとき、前記電流測定手段によって測定された第二の電流とに基づいて、前記被測定ガス中の $\text{NO}_x$ 濃度を演算する演算手段と；を有することを特徴とするガス中の $\text{NO}_x$ 濃度測定装置にある。

なお、上記の $\text{NO}_x$ 濃度測定装置において、一般に、前記酸素分圧測定手段は、前記(第一の)固体電解質、前記(第一の)電気化学的セルの第一の電極、所定の基準酸素分圧の雰囲気ガ스에露呈せしめられた第四の電極よりなる第二の電気化学的セル、及び該第一の電極と第四の電極との間に生

ずる起電力を測定する電圧測定手段から構成されることとなる。

また、前記酸素分圧測定手段は、第二の固体電解質と、これに接して設けられ、所定の基準酸素分圧の雰囲気ガ스에露呈せしめられる第四の電極と、前記(第一の)電気化学的セルの第一の電極に近接して設けられて、該第一の電極と実質的に同一の雰囲気ガ스에露呈せしめられる第三の電極とからなる第二の電気化学的セル、及び該第三の電極と第四の電極との間に生ずる起電力を測定する電圧測定手段とから構成されたり、或いは、前記酸素分圧測定手段は、前記電気化学的セルと同一の電気化学的セル、及び該第一の電極と第二の電極との間に生ずる起電力を測定する電圧測定手段とから構成されたり、されるのである。

さらに、前記 $\text{NO}_x$ 濃度測定装置の一つの実施態様において、前記電流供給手段は、前記電気化学的セルの第一の電極と第二の電極との間に電流を断続的に供給し、前記電圧測定手段は、該電流が流れていない期間中に、該第一の電極と第二の

電極との間に生ずる起電力を測定し、且つ所定期間これを保持するようにされる。また、前記酸素分圧測定手段は、接するガス雰囲気中の酸素分圧によって、その電気抵抗が変化する酸化物半導体、これに接して設けられた少なくとも一対の電極、及び該一対の電極間に接続された抵抗測定手段により構成されることとなり、そして有利には、前記電気化学的セルの第一の電極が、触媒を兼ねている。

また、本発明は、固体電解質とこれに接して設けられた少なくとも2つの電極よりなる電気化学的セルと；該電気化学的セルの第一の電極を所定のガス拡散抵抗の下で被測定ガス存在空間に連通せしめる拡散律速手段と；該電気化学的セルの第一の電極に近接して設けられた、 $\text{NO}_x$ を分解するための触媒と；該電気化学的セルの第一の電極と第二の電極との間に電流を流す電流供給手段と；該電気化学的セルの第一の電極と第二の電極との間に流れる電流を測定する電流測定手段と；該電気化学的セルの第一の電極近傍の酸素分圧を測

定する酸素分圧測定手段と；をそれぞれA、Bの二組有し、更に、前記Aの組の酸素分圧測定手段によって測定された酸素分圧が前記触媒による $\text{NO}_x$ の分解を生じさせない高い酸素分圧であるとき、前記Aの組の電流測定手段によって測定された第一の電流と、前記Bの組の酸素分圧測定手段によって測定された酸素分圧が前記触媒による $\text{NO}_x$ の分解を生じさせる低い酸素分圧であるとき、前記Bの組の電流測定手段によって測定された第二の電流とに基づいて、前記被測定ガス中の $\text{NO}_x$ 濃度を演算する演算手段を、有することを特徴とするガス中の $\text{NO}_x$ 濃度測定装置をも、その要旨とするものである。

なお、かかる $\text{NO}_x$ 濃度測定装置において、一般に、前記演算手段は、前記Aの組の酸素分圧測定手段によって測定された酸素分圧を、前記触媒による $\text{NO}_x$ の分解を生じさせない高い酸素分圧に常に保ち、このとき、前記Aの組の電流測定手段によって測定された第一の電流と、前記Bの組の酸素分圧測定手段によって測定された酸素分圧

を、前記触媒による $\text{NO}_x$ の分解を生じさせる低い酸素分圧に常に保ち、このとき、前記の電流測定手段によって測定された第二の電流とに基づいて、 $\text{NO}_x$ 濃度を演算する演算手段であり、また、前記電気化学的セルの第一の電極が、触媒を兼ねるようにされている。

さらに、本発明は、固体電解質とこれに接して設けられた少なくとも2つの電極よりなる電気化学的セルと；該電気化学的セルの第一の電極を所定のガス拡散抵抗の下で被測定ガス存在空間に連通せしめる拡散律速手段と；該電気化学的セルの第一の電極に近接して設けられた、 $\text{NO}_x$ を分解するための触媒と；該電気化学的セルの第一の電極と第二の電極との間に電流を流す電流供給手段と；該電気化学的セルの第一の電極と第二の電極との間に流れる電流を測定する電流測定手段と；該電気化学的セルの第一の電極近傍の酸素分圧を測定する酸素分圧測定手段と；をそれぞれA、Bの二組有し、更に、前記Aの組の酸素分圧測定手段によって測定された酸素分圧が前記触媒による

$\text{NO}_x$ の分解を生じさせない高い酸素分圧であるとき、前記Aの組の電流測定手段によって測定された第一の電流、該酸素分圧が前記触媒による $\text{NO}_x$ の分解を生じさせる低い酸素分圧であるとき、前記Aの組の電流測定手段によって測定された第二の電流、前記Bの組の酸素分圧測定手段によって測定された酸素分圧が前記触媒による $\text{NO}_x$ の分解を生じさせない高い酸素分圧であるとき、前記Bの組の電流測定手段によって測定された第三の電流、及び該酸素分圧が前記触媒による $\text{NO}_x$ の分解を生じさせる低い酸素分圧であるとき、前記Bの組の電流測定手段によって測定された第四の電流のうち、第一、第二及び第三の電流を演算する、若しくは第一、第二及び第四の電流を演算する演算手段を、有することを特徴とするガス中の $\text{NO}_x$ 濃度測定装置をも、その要旨とするものである。

なお、かかる $\text{NO}_x$ 濃度測定装置においては、一般に、前記Bの組の酸素分圧測定手段によって測定された酸素分圧が、前記触媒による $\text{NO}_x$ の

分解を生じさせない高い酸素分圧に常に保たれ、前記演算手段により、前記第一、第二、第三の電流を演算することとされたり、また前記Bの組の酸素分圧測定手段によって測定された酸素分圧が、前記触媒による $\text{NO}_x$ の分解を生じさせる低い酸素分圧に常に保たれ、前記演算手段により、前記第一、第二、第四の電流を演算することとされるのである。また、前記電気化学的セルの第一の電極は、有利には、触媒を兼ねるようにされている。

更にまた、本発明は、(a) 固体電解質とこれに接して設けられた少なくとも2つの電極よりなる電気化学的セルと；該電気化学的セルの第一の電極を所定のガス拡散抵抗の下で被測定ガス存在空間に連通せしめる拡散律速手段と；該電気化学的セルの第一の電極と第二の電極との間に電流を流す電流供給手段と；該電気化学的セルの第一の電極と第二の電極との間に流れる電流を測定する電流測定手段と；該電気化学的セルの第一の電極近傍の酸素分圧を測定する酸素分圧測定手段と；

をそれぞれ有するA、Bの二組と、(b) 該Aの組の電気化学的セルの第一の電極に近接して設けられた、 $\text{NO}_x$ を分解するための触媒とを有し、更に、(c) 前記Aの組の酸素分圧測定手段によって測定された酸素分圧が前記触媒による $\text{NO}_x$ の分解を生じさせる低い酸素分圧であるとき、前記Aの組の電流測定手段によって測定された第一の電流と、前記Bの組の酸素分圧測定装置によって測定された酸素分圧を所定の値としたときの、前記Bの組の電流測定手段によって測定された第二の電流とに基づいて、前記被測定ガス中の $\text{NO}_x$ 濃度を演算する演算手段を、有することを特徴とするガス中の $\text{NO}_x$ 濃度測定装置をも、その要旨とするものである。

なお、かかる $\text{NO}_x$ 濃度測定装置においては、一般に、前記の酸素分圧測定装置によって測定された酸素分圧が、前記Aの酸素分圧測定手段によって測定された酸素分圧と実質的に同一の酸素分圧であるようにされている。

ところで、かかる本発明において、電気化学的

セルは、電流供給手段より供給されたポンプ電流を、第一の電極と第二の電極との間に、流すことによって電気化学的ポンピングを行ない、第一の電極近傍の雰囲気制御する。そして、この電気化学的セルを構成する固体電解質としては、酸素イオン伝導体であるジルコニア磁器、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 系固溶体等の他、プロトン導電体である $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ 等が用いられるのである。

また、拡散律速手段は、被測定ガス存在空間と第一の電極との間の濃度拡散を律速するものであり、ピンホール、平坦空間、多孔質セラミックス体等を通宜用いることが出来る。 $\text{NO}_x$ 濃度測定精度向上のためには、第一の電極面内における酸素濃度分布を低減することが好ましく、この目的のために、第一の電極が露呈せしめられる内部空間を設け、拡散律速手段によって被測定ガス存在空間と該内部空間を連通せしめる構造とすることが好ましい。

さらに、酸素分圧測定手段としては、例えば、

固体電解質とこれに接して設けられた一対の電極よりなる電気化学的セルの濃度起電力を測定する手段、電気抵抗が露呈する雰囲気中の酸素分圧によって変化する酸化物半導体と一対の電極の電気抵抗を測定する手段等を用いることが出来る。電気化学的セルを用いる場合には、これを上記電気化学的(ポンプ)セルの一部または全部と兼ねてもよい。このとき、ポンプ電流による抵抗分極の影響を防止し、高精度の測定を行なうために、ポンプ電流を断続的に流し、電流を止めている期間中に起電力測定を行なうことも出来る。

ここにおいて、 $\text{NO}_x$ の分解を生じさせない高い酸素分圧とは、 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{atm}$ 以上の酸素分圧であり、例えば自動車のリーン排ガスに含まれる酸素分圧と同程度の酸素分圧である。また、 $\text{NO}_x$ の分解を生じさせる低い酸素分圧とは、それ以下の酸素分圧であるが、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 等が還元され始める酸素分圧(例えば $10^{-2} \text{atm}$ )以上、即ち、これら共存ガスの影響を受けない酸素分圧であることが好ましい。

また、触媒としては、Pt, Rh, Pd等の白金族金属、及びそれらの合金、Cu, V, Cr, Fe, Ni, Co, Mn酸化物等を用いることが出来る。これら触媒は、第一の電極近傍、即ち拡散律速手段によって被測定ガス存在空間に連通せしめられる雰囲気ガス中に設置されて、周囲の酸素分圧が充分低いときには、 $\text{NO}_x$ を分解することになる。電気化学的セルの電極材料を適切に選んで、触媒を兼ねさせることも可能である。

(好ましい実施態様)

かかる本発明において、酸素分圧測定手段を固体電解質とこれに接した一対の電極よりなる電気化学的セルとする場合、(a) (第一の) 電気化学的セル自身を酸素分圧測定手段としても使用する、(b) (第一の) 電気化学的セルの固体電解質に、これに接して、且つ、基準酸素分圧に露呈する第三の電極を設け、この第三の電極と第一の電極とにより第二の電気化学的セルを構成して酸素分圧測定手段とする、(c) 第二の電気化学的セルを(第一の) 電気化学的セルとは別に設け、

該第二の電気化学的セルの第三の電極を第一の電気化学的セルの第一の電極と実質的に同一の雰囲気に露呈せしめるように、これに近接して設ける、という3種の構造が、それぞれ下記の理由により好ましい。

- (1) 構造が簡単であり、低価格で製造可能。
- (2) 基準酸素分圧に露呈する第三の電極を有するため、被測定ガスがリッチ排ガスでも、リーン排ガスでも関係なく連続して測定可能。
- (3) 酸素分圧測定装置に与える第一の電気化学的セルのポンプ電流の影響が少なく、高精度の測定可能。

また、被測定ガスの変化に対する測定の応答性を高めるためには、一つのセンサの第一の電極近傍の雰囲気を高酸素分圧と低酸素分圧に切り替えて使うのではなく、A, B二つのセンサを使用し、それぞれ第一の電極近傍の雰囲気を、Aは $\text{NO}_x$ の分解を生じさせない高い酸素分圧とし、Bは $\text{NO}_x$ の分解を生じさせる低い酸素分圧として測定することが好ましい。この二つのセンサは、全く

別のセンサとしてもよく、一つのセンサ素子内に両者を組み込んでもよい。

そして、このとき、センサAの第一の電極を $\text{NO}_x$ に対する触媒作用を持たない電極材料、例えばAu, Au-Pt合金等を用いることにより、センサAの第一の電極近傍の酸素分圧をセンサBと同水準の低い酸素分圧とすることが出来、測定精度を向上することが出来る。

さらに、 $\text{NO}_x$ 濃度を高精度で測定するために、2本のセンサ、第一の電極近傍の酸素分圧を高酸素分圧とするセンサ(A)と、該酸素分圧を低酸素分圧とする(B)を使用して、基本的には、常に両者のポンプ電流の演算値を $\text{NO}_x$ 濃度測定基本値とし、ときどき、センサ(A)の第一の電極近傍の酸素分圧を低酸素分圧に転じてポンプ電流を測定し、この電流値によって上記基本値を補正することが好ましい。また、両センサの酸素分圧が上記とは反対のものであってもよい。

ところで、第1図には、本発明の概念的な構成が示されている。そこにおいて、2は酸素イオン

伝導性のジルコニア等からなる固体電解質、4, 6はそれぞれ該固体電解質に接して設けられた第一及び第二の電極であって、これら固体電解質2及び第一、第二の電極4, 6にて電気化学的セル(第一の)が構成されている。また、第一の電極4上には多孔質な $\text{NO}_x$ 分解触媒層8が設けられていると共に、それら第一の電極4及び $\text{NO}_x$ 分解触媒層8を覆うように、拡散律速手段としての多孔質セラミックス層10が設けられ、外部の被測定ガスが所定の拡散抵抗の下に導かれて、それら $\text{NO}_x$ 分解触媒層8及び第一の電極4に接触せしめられるようになっている。

また、第一の電極4と第二の電極6との間の電圧を測定するための電圧測定手段12や、それら電極間に流される電流を測定するための電流測定手段14、更にはそれらの電極間に電流を流す電流供給手段16が設けられており、そしてかかる電圧測定手段12、電流測定手段14からの出力(測定値)が演算手段18に入力せしめられ、そこで被測定ガス中の $\text{NO}_x$ を算出するようになっ

ている。

かかる構造の装置において、電流供給手段16からの電流の供給によって電気化学的セルを酸素ポンプセルとして機能せしめ、また同時に第一及び第二の電極4、6間の酸素濃度差に基づく起電力を測定して酸素濃度(酸素分圧)を検出する酸素分圧測定手段(酸素センサセル)として機能せしめて、第一の電極4の周りの酸素分圧が $\text{NO}_x$ 分解触媒層8による $\text{NO}_x$ の分解を生じさせない高い酸素分圧であるとき(電圧測定手段12により測定される前記起電力にて判断される)の、前記電流測定手段14による検出電流値、即ち第一の電流を求める一方、第一の電極4の周りの酸素分圧が $\text{NO}_x$ 分解触媒層8による $\text{NO}_x$ 分解を生じさせる低い酸素分圧であるとき(前記と同様に起電力にて判断される)の、前記電流測定手段14による検出電流値、即ち第二の電流が求められることとなる。そして、この求められた第一及び第二の電流値に基づいて、演算手段にて被測定ガス中の $\text{NO}_x$ 濃度が演算されるのである。なお、

この第一及び第二の電流値の間には、被測定ガス中の $\text{NO}_x$ 濃度に応じて所定の関係が存するのである。

また、第2図には、本発明に従う $\text{NO}_x$ 濃度測定装置の他の一例が示されている。そこにおいて、20は第二の固体電解質、22は第三の電極、24は第四の電極、26は内部空間、28は拡散律速手段としてのオリフィス、30は $\text{NO}_x$ 分解触媒、32は異なる二つの基準電圧( $V_{s1}$ 、 $V_{s2}$ )を与える電源にて構成される比較電源、34は比較電源32の基準電圧を切り換える切換えスイッチ、36は第四の電極24にて検出される起電力と比較電源32の基準電圧とを比較し、その差が等となるようにポンプ電流(I)を流し、第一の電気化学的セル(2、4、6)をポンプ作動せしめ、第三の電極22に接する内部空間26内の雰囲気中の酸素分圧(濃度)を制御する電流制御手段(例えば比較器)である。

従って、かかる第2図に示される構成においては、酸素分圧測定手段として、第二の電気化学的

セル(20、22、24)を用い、第三の電極22と第四の電極24との間の濃差起電力を測定しているのである。そして、この起電力を、第一の基準電圧( $V_{s1}$ : 80 mV)、第二の基準電圧( $V_{s2}$ : 50 mV)と交互に比較し、このとき電流供給手段(32)から流される電流をそれぞれ、第一の電流、第二の電流として、電流測定手段14により測定し、両者の差により $\text{NO}_x$ 濃度に比例する信号を得ている。第二の電気化学的セル(20、22、24)の基準雰囲気は、被測定ガスであって、主として、残留酸素の残るリーン排ガス中での $\text{NO}_x$ 濃度測定に用いられる。

さらに、第3図に示される本発明装置の他の構造においては、電気化学的セル(2、4、6)を酸素ポンプセル或いは酸素センサセルとして交互に使用することが出来るように、切換えスイッチ38が設けられ、そしてそれが酸素センサセルとして使用された場合における第一の電極4近傍雰囲気中の酸素分圧値(起電力)がサンプルホールド部40にて所定時間保持されるようになっている。

なお、第一の電極4は、Pt、Rhなどの白金族金属とジルコニア等のセラミックスより主として構成されており、これによって電極自身が $\text{NO}_x$ 分解触媒を兼ねるようになっている。

従って、かかる第3図の装置において、一つの電気化学的セル(2、4、6)をポンプセルとセンサセルに切り換えて使う際、先ず、スイッチ38をサンプルホールド側に切り換えて濃差起電力を測定し、この値をサンプルホールドにて記録する。次に、スイッチ38を電流供給手段側に切り換えて、このサンプルホールド値に基づき電流供給手段32からポンプ電流を流すのである。起電力のサンプルホールド値は、第一及び第二の基準電圧( $V_{s1}$ 、 $V_{s2}$ )と比較され、このとき流れる電流が、それぞれ第一及び第二の電流となる。両者の差を採ることにより、 $\text{NO}_x$ 濃度に比例した出力信号を得ることが出来る。

#### (実験例)

第4図に示した本発明の $\text{NO}_x$ 濃度測定装置を用いて、プロパン燃焼排ガス中のポンプ電流(I)を



とセンサ起電力 ( $V_s$ ) との関係をも測定したものが第5図である。

なお、かかる第4図において、42は第一の電気化学的セル (2, 4, 6) と第二の電気化学的セル (20, 22, 24) を電気的に絶縁する絶縁層であり、またそれら二つの電気化学的セルを有効な作動温度に加熱せしめるために、ヒータ44がヒータ絶縁層 (セラミックス層) 46内に埋設された状態において一体的に設けられ、ヒータ電源48からの給電によって各電気化学的セルが所望の温度に加熱されるようになっている。さらに、第一の電極4、第三の電極22は、第3図の例と同様にNO<sub>x</sub>分解触媒を兼ねる構成とされる一方、第四の電極24は大気に連通せしめられる空気通路50内に配置されて、基準ガスとしての空気に接触せしめられるようになっている。そして、ここでは、ヒータ電源48からの直流電圧12Vをヒータ44に印加し、素子温度が800℃となるようにした。

第5図(a)は、 $\lambda = 1.30$ のリーン排ガス及

び $\lambda = 0.85$ のリッチ排ガスにおいて、それぞれ、1%の酸素ガスをプロパン燃焼排ガスとは別に添加したときの特性を示したものである。酸素ガス添加量0%の特性曲線と添加量1%の特性曲線は、 $V_s$ 、即ち第一及び第三の電極が露呈する内部空間26内の酸素分圧の、略全領域において重なることがなく、常に酸素ガス添加量に相当するポンプ電流の差異があるのである。

一方、第5図(b)は、 $\lambda = 1.30$ のリーン排ガス及び $\lambda = 0.85$ のリッチ排ガスにおいて、それぞれ、2%のNOガスを排ガスとは別に添加したときの特性を示したものである。NOガスが分解されたとき発生する酸素ガス量は、NOガスの1/2であるため、添加量を2倍とした。この第5図(b)より明らかなように、NOガス添加量0%の特性曲線と添加量2%の特性曲線は、所定の酸素分圧 ( $V_s = 100\text{ mV}$ に相当) 以上では、酸素ガス添加の場合と同様、NOガス添加量に相当するポンプ電流の差異があるが、該酸素分圧以下では、両者が略重なり、排ガス中のNOガス添

加量に依存しない特性となっている。

このことは、白金/ジルコニアよりなる触媒、この例では、第一及び第三の電極 (4, 22) のNOガス分解能力が、これら電極の露呈する内部空間26中の酸素分圧によって左右されることを示している。即ち、 $V_s < 100\text{ mV}$ では、NOガスの分解はなく、 $V_s \geq 400\text{ mV}$ では、NOガスが分解されてポンプ電流値にNOガス濃度依存性が生ずるのである。そして、第6図に、 $V_s = 400\text{ mV}$ のときのポンプ電流 ( $I_{p1}$ ) から、 $V_s = 400\text{ mV}$ のときのポンプ電流 ( $I_{p2}$ ) 及び常数Aを差し引いた演算量の酸素ガス及びNOガス依存性を示した。ここで、常数Aは、内部空間中の酸素分圧が、変化したときポンプ電流分布の変化等によって生じた酸素の拡散量の違いに相当する補正值である。この演算量は、酸素ガス添加量に対してはほとんど変化しないが、NOガス添加量に対して直線的に増加している。即ち、内部空間26中の酸素分圧が、NO<sub>x</sub>ガス分解分圧より低い酸素分圧のとき測ったポンプ電流 ( $I_{p1}$ )

とNO<sub>x</sub>ガス分解分圧より高い酸素分圧のとき測ったポンプ電流 ( $I_{p2}$ ) との差 (演算量) から被測定ガス中のNO<sub>x</sub>濃度を測定可能なことが明らかとなった。

また、第7図に示される如く、A, B二つの電気化学的セルを一体的に形成した。前記各例と同様な部分には同一番号を付し、且つ各電気化学的セル毎に番号の後にA, Bを付して、詳細な説明を省略する。そして、それぞれの第一の電極 (4A, 4B) の露呈する内部空間26A, 26Bをほぼ同じ酸素分圧にして、流れるポンプ電流  $I_{p1}$ ,  $I_{p2}$  を測定し、 $I_{p2} - a \times I_{p1}$  により、NO<sub>x</sub>濃度に比例した出力信号を得る。aは、電気化学的セルA, Bの拡散律速手段28A, 28Bの拡散抵抗値のばらつき補正係数である。第一の電極として、セルAは、Pt-Rhの薄膜電極4A、セルBは、金の薄膜電極4Bを用いた。両者は、スパッタ法により形成し、その後に拡散律速手段28A, 28Bを有する気密質セラミックス体52と固体電解質2をガラス接着した。セルAの第一

の電極4Aは、触媒を兼ねる。また、セルA、Bには、直流電源16A、16Bからそれぞれ0.7Vの定電圧を印加し、共に内部空間26A、26B内の酸素分圧は低くして測定する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の概念的な構成を示す説明(素子部分は断面図)であり、第2図乃至第4図は、それぞれ、本発明装置の異なる一例を示す説明図(但し、素子部分は断面図にて示されている)であり、第5図(a)及び(b)は、それぞれ、酸素ガス添加の場合とNOガス添加の場合における酸素分圧-ポンプ電流特性曲線図であり、第6図は、第5図(a)、(b)における特性曲線に基づいて得られた演算値の酸素ガス添加量及びNOガス添加量の依存性を示すグラフであり、第7図は、本発明装置の他の例を示す第2図に対応する図である。

- 10:多孔質セラミックス層  
12:電圧測定手段 14:電流測定手段  
16:電流供給手段 18:演算手段  
20:第二の固体電解質  
22:第三の電極 24:第四の電極  
26:内部空間 28:オリフィス  
30:NO<sub>2</sub>分解触媒 32:比較電源  
34:切換えスイッチ 36:電流制御手段  
38:切換えスイッチ  
40:サンプルホールド部  
42:絶縁層 44:ヒータ  
46:ヒータ絶縁層 48:ヒータ電源  
50:空気通路  
52:気密質セラミックス体

出願人 日本碍子株式会社

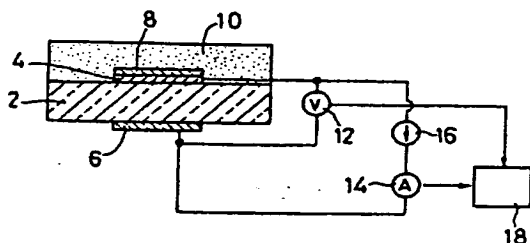
代理人 弁理士 中島 三千雄

(ほか2名)

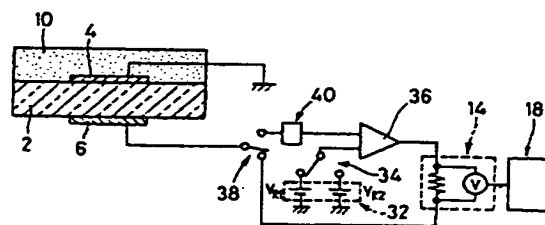


- 2:固体電解質(第一) 4:第一の電極  
6:第二の電極 8:NO<sub>2</sub>分解触媒層

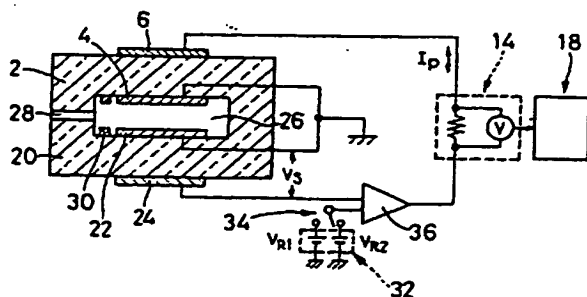
第1図



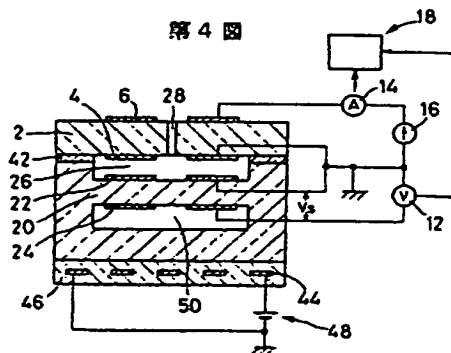
第3図



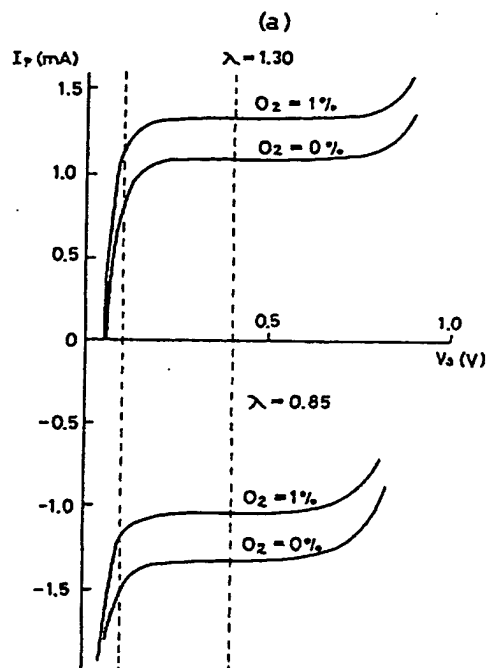
第2図



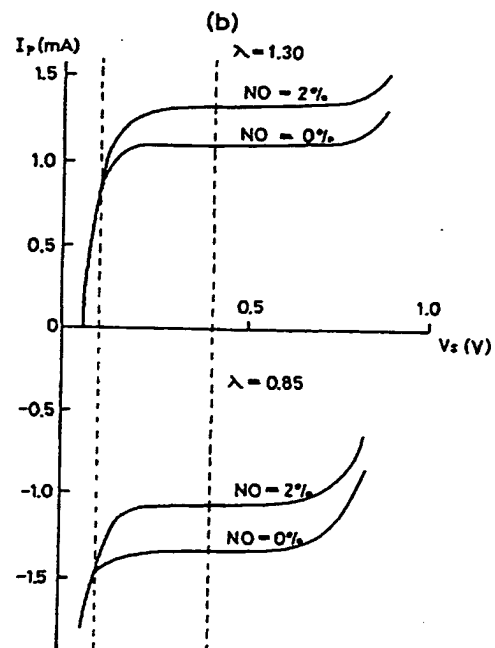
第4図



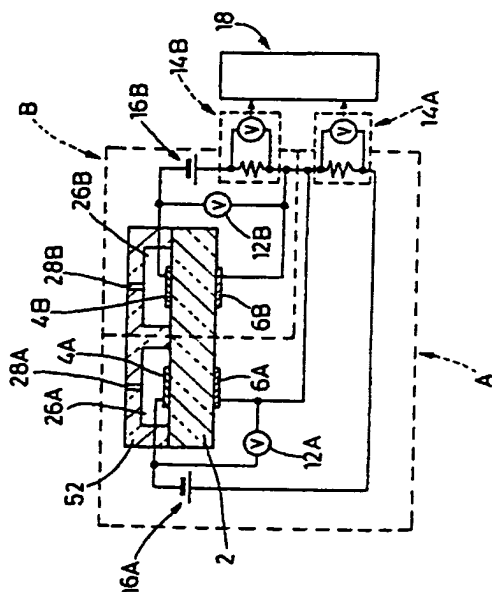
第5圖



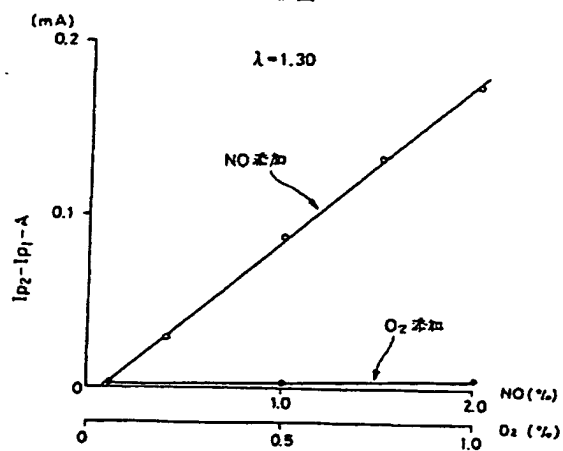
第5圖



第7圖



第6圖



手続補正書 (自発)

平成1年4月22日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示

昭和63年 特許願 第108049号

2. 発明の名称

NO<sub>2</sub>濃度測定装置

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

名称

(406) 日本碍子株式会社

4. 代理人

住所 名古屋市中村区名駅三丁目14番16号  
東洋ビル  
〒450 電話 (052) 581-1060 (代)

氏名 (7819) 弁理士 中島三千雄

5. 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第25頁第5行の「 $V_{a2} : 50 \text{ mV}$ 」を「 $V_{a2} : 500 \text{ mV}$ 」に訂正する。
- (2) 同 第28頁第17行の「酸素分圧 ( $V_{a2} - 100 \text{ mV}$ に相当) 以上」を「酸素分圧 ( $V_{a2} - 100 \text{ mV}$ に相当) 以下」に訂正する。
- (3) 同 第28頁第19～20行の「該酸素分圧以下では、」を「該酸素分圧以上では、」に訂正する。
- (4) 同 第29頁第7行の「 $V_{a2} \geq 400 \text{ mV}$ 」を「 $V_{a2} \geq 100 \text{ mV}$ 」に訂正する。
- (5) 同 第29頁第11行の「 $V_{a2} - 400 \text{ mV}$ 」を「 $V_{a2} - 100 \text{ mV}$ 」に訂正する。

以上

